

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

PCT

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 23/02, 77/00, C08K 5/54, 7/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/48973</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月30日 (30.09.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01216</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月20日 (20.03.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒755-8633 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山本新治 (YAMAMOTO, Shinji) [JP/JP] 栗原秀夫 (KURIHARA, Hideo) [JP/JP] 中山喜美男 (NAKAYAMA, Kimio) [JP/JP] 浅野之彦 (ASANO, Yukihiko) [JP/JP] 〒290-8550 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: RESIN COMPOSITION REINFORCED WITH POLYAMIDE FIBERS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 ポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract 100 parts by weight of a polyolefin resin (a) is melt-kneaded together with a mixture comprising 10 to 400 parts by weight of a rubbery polymer (b) having a glass transition temperature of 0 °C or lower, 10 to 400 parts by weight of a thermoplastic polyamide (c) containing a phyllosilicate, and a silane coupling agent (d). The product is extruded and then stretched or rolled at a temperature lower than the melting point of the ingredient (c) to disperse the same in the form of fibers. The resin composition reinforced with polyamide fibers thus obtained is excellent in strength, rigidity, and frictional performance.</p>		

(57)要約

(a) 100重量部のポリオレフィン樹脂に、(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー10～400重量部と、(c) 層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド10～400重量部と、(d) シランカップリング剤とを含む混合物を熔融混練し、この熔融混練物を押し出し、前記(c)成分の融点より低い温度で延伸又は圧延して、前記(c)成分を繊維状に分散させて、強度、剛性、摩擦性能にすぐれたポリアミド繊維強化樹脂組成物が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

ポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

本発明は、ポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。更に詳しく述べるならば本発明は、ポリオレフィン樹脂及びゴム状ポリマーを含む樹脂マトリックス中に、層状珪酸塩を含む繊維状ポリアミドが分散してこれを補強しているポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。

背景技術

ゴム状ポリマーはその回復弾性率が高く弾性率が低いことにより、色々なゴム製品として使用されてきた。しかし、回復弾性率が高いながら弾性率はもう少し高いものや、弾性率が高くしかも耐久性があるものなど、要求はますます高くなってきてきた。樹脂分野でも弾性率が高く軽く強度があり、そして更に耐衝撃性も高いものが要求されるようになってきた。

ポリオレフィンとゴム状ポリマーに微細なポリアミド繊維を分散させた繊維強化組成物が特開平7-238189号公報に開示されている。平均繊維径が1 μ m以下に分散してペレット状で得られるのでハンドリングが容易で樹脂やゴム状ポリマーの補強剤として好適に使用されている。しかし、更にタイヤ及びロール、履物などの分野では摩擦性能なども要求されている。

発明の開示

本発明は従来技術の上記の問題点を解決し、剛性や強度に優れ更

に摩擦性能に優れたポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物は、互いに混合された下記成分；

(a) ポリオレフィン樹脂 100重量部、

(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー10～400重量部、

(c) 層状珪酸塩を含有する繊維状熱可塑性ポリアミド10～400重量部、および

(d) シランカップリング剤を含有するものである。

本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法は、(a) ポリオレフィン樹脂 100重量部、(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー 100～400重量部、及び(d) シランカップリング剤を熔融混練して熔融マトリックスを形成し、この熔融マトリックスと、(c) 層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド10～400重量部とを、前記熱可塑性ポリアミドの熔融温度以上の温度において混合し、この熔融混合物を押し出して、前記熱可塑性ポリアミド(c)の融点より低い温度において延伸又は圧延し、それによって、前記他の(a)及び(b)成分の混合物からなるマトリックス中に、前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドを繊維状に分散させることを含む。

本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法において、前記成分(a)，(b)及び(c)の合計100重量部に対して、前記シランカップリング剤(d)が、0.1～5.5重量部の割合で配合されることが好ましい。

また、本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物及びその製造方法

において、前記層状珪酸塩は、前記熱可塑性ポリアミド 100重量部に対して、0.05～30重量部の割合で配合されることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

下記に、本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物とその製造方法を具体的に説明する。

(a) ポリオレフィン樹脂は、80～250℃の範囲の融点を有するものであることが好ましく、また、50℃以上、特に好ましくは50～200℃のビカット軟化点を有するものも用いることができる。ポリオレフィン樹脂(a)の好適な例としては、炭素数2～8のオレフィンの単独重合体及び共重合体、例えば、炭素数2～8のオレフィンとスチレン、クロロスチレン、及び α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体、炭素数2～8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体等が挙げられる。

(a) 成分として用いられるポリオレフィン樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸プロピル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-アクリ

ル酸 2-エチルヘキシル共重合体，エチレン-アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体，エチレン-ビニルトリメトキシシラン共重合体，エチレン-ビニルトリエトキシシラン共重合体，エチレン-ビニルシラン共重合体，エチレン-スチレン共重合体，及びプロピレン-スチレン共重合体などが挙げられる。(a)成分として用いられるポリオレフィン樹脂の別の具体例としては、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンが挙げられる。

上記ポリオレフィン樹脂の中でも特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)，低密度ポリエチレン(LDPE)，線状低密度ポリエチレン(LLDPE)，ポリプロピレン(PP)，エチレン-プロピレンブロック共重合体，エチレン-プロピレンランダム共重合体，ポリ 4-メチルペンテン-1(P4MP1)，エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)，及びエチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられ、さらにこれらの中でもメルトフローインデックス(MFI)が0.2~50 g/10分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。(a)成分は、1種類のポリオレフィン樹脂からなるものであってもよく、或は2種以上のポリオレフィン樹脂を組合わせて使用してもよい。

(b)成分として、ガラス転移温度は0℃以下、好ましくは-20℃以下のゴム状ポリマーが用いられる。(b)成分用ゴム状ポリマーの具体例としては、天然ゴム(NR)，イソプレンゴム(IR)，ブタジエンゴム(BR)，スチレン・ブタジエンゴム(SBR)，アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)，ブチルゴム(IIR)，塩素化ブチルゴム，臭素化ブチルゴム，クロロプレンゴム(CR)，アクリロニトリル-クロロプレン共重合体ゴム，アクリロニトリル-イソプレン共重合体ゴム，アクリレート-ブタジエ

ン共重合体ゴム、ビニルピリジーン-ブタジエン共重合体ゴム、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどのジエン系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-ジエン共重合体ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）などのポリオレフィン系ゴム、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、ポリ塩化三フッ素化ゴム、フッ素化ゴムなどのポリメチレン型の主鎖を有するゴム、エピクロロヒドリンゴム、及びエチレンオキシド-エピクロロヒドリン共重合体ゴムなどのように、主鎖に酸素原子を有するゴム、ポリフェニルメチルシロキサンゴム、及びポリメチルエチルシロキサンゴムなどのシリコンゴム、ニトロソゴム、ポリエステルウレタンゴム、ポリエーテルウレタンゴムなどのように主鎖中に炭素原子の他に窒素原子及び酸素原子を有するゴムなどが挙げられる。又、これらのゴムをエポキシ変性したもの、シラン変性、或いはマレイン化したものを成分（b）に用いてもよい。

（b）成分をなすゴム状ポリマーの別の具体例としては、熱可塑性エラストマーがある。例えばスチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、トランス-1, 4-ポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。

(c) 成分をなす層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド中には層状珪酸塩が均一に分散して含有され、熱可塑性ポリアミドは、押出し及び延伸又は圧延によって強靱な繊維状に形成されている。この熱可塑性ポリアミドの融点は、135～350℃の範囲内、特に160～265℃の範囲内の融点を有することが好ましい。

(c) 成分用熱可塑性ポリアミドの具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

上記の熱可塑性ポリアミドの内、特に好ましいものは、(a)成分をなすポリオレフィン樹脂よりも30℃以上高い融点を有するものである。具体的に述べるならば、ナイロン6(PA6)、ナイロ

ン 6 6 (P A 6 6) , ナイロン 6 - ナイロン 6 6 共重合体, ナイロン 6 1 0 , ナイロン 6 1 2 , ナイロン 4 6 , ナイロン 1 1 , 及びナイロン 1 2 などが特に好ましい。これら熱可塑性ポリアミドは単一種で使用されてもよく, 2 種以上を併用してもよい。またこれらの熱可塑性ポリアミドは, 1 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の範囲の分子量を有していることが好ましい。

(c) 成分中に均一に分散し含有される層状珪酸塩は, ポリアミド樹脂組成物に優れた機械特性及び摩擦性能を付与することに有効である。この層状珪酸塩粒子はその性状は, 通常 0 . 6 ~ 2 n m の厚さと 2 ~ 1 , 0 0 0 n m の長さとを有することが好ましい。本発明の成分 (c) 中において、層状珪酸塩が熱可塑性ポリアミド中にそれぞれが 2 n m 以上の平均層間距離を保持して均一に分散していることが特徴である。ここで言う「層間距離」とは、珪酸塩層の平板状の重心間距離を言い, 「均一に分散する」とは層状珪酸塩の 5 0 % 以上, 好ましくは 7 0 % 以上が、凝集塊を形成することなく互に平行に、及び／又はランダムに, 平行とランダムが混在した状態で分散する状態を言う。従って層状珪酸塩とは長さが 2 ~ 1 , 0 0 0 n m , 厚さが 0 . 6 ~ 2 n m の微細層状からなるものである。このような層状珪酸塩としては, 珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層状粒子から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。層状珪酸塩は、具体的には、モンモリロナイト, サポナイト, ノントロナイト, ヘクトライト, スティブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、並びにバミューキュライト, 及びハラサイトなどを包含する。これら層状珪酸塩は天然物であってもよく、或は合成されたものであってもよい。これらのなかでもモンモリロナイトを用いることが好ましい。このような層状珪酸塩粒子をポリアミド樹脂中に均一に分散させる方法に制限がないが、本発明の層

状珪酸塩粒子の原料が多層状粘土鉱物である場合には、これを膨潤化剤と接触させて予め層間を拡げて層間にモノマーを取り込み易くした後にポリアミド形成用モノマーと混合し、このモノマーを重合する方法（特公平08-22946号）を用いてもよい。また、膨潤化剤として高分子化合物を用いて予め層間を10nm以上に拡げて、これをポリアミド樹脂もしくは、これを含む樹脂と熔融混練して均一分散させる方法を用いてもよい。層状珪酸塩の配合割合は、ポリアミド成分100重量部に対して0.05～30重量部であることが好ましく、更に好ましくは0.1～10重量部である。層状珪酸塩の配合割合が0.05重量部未満であると得られる成形体の剛性、及び耐熱性の向上が小さくなり、またそれが30重量部を超えると樹脂組成物の流動性が極端に低下するので好ましくない。

（d）成分として用いられるシランカップリング剤は（a）成分、（b）成分及び（c）成分を相互に結合させる結合剤である。このシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノブ

ロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -[N-(β -メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。これらの中でも、アルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び／又は極性基とビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

シランカップリング剤の配合量は(a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計100重量部に対して0.1～5.5重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.2～3.0重量部である。シランカップリング剤の含有量が0.1重量部未満では、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の相互結合が不十分になり、このため強度の高い組成物が得られないことがある。またそれが5.5重量部を超えると、(c)成分中のポリアミドが微細な繊維構造を形成することが困難になるので弾性率に優れた組成物を得ることが困難になることがある。

(d)成分として用いられるシランカップリング剤とともに、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することにより(a)成分、(b)成分、及び(c)成分樹脂の分子鎖上にラジカルが形成され、これがシランカップリング剤と反応して(a)成分、(b)成分及び(c)成分樹脂の相互の結合が促進され、このようにすると(a)成分、(b)成分及び(c)成分がその界面において相互に結合することになる。有機過酸化物としては、1分間の半減期温度が、(a)成分の融点或いは(c)成分の融点のいずれか高い方と同一温度からこの温度より30℃程高い温度迄の範囲内にあるものが好ましく用いられる。具体的に述べるならば有機過酸化物として、1分間の半減期温度が110～250℃程度の

ものが好ましく用いられる。このときの有機過酸化物の使用量は、
 (a) 成分 100 重量部に対して、0.01 ~ 1.0 重量部の範囲
 にあることが好ましい。

本発明に用いられる有機過酸化物の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン, 1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン, 2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン, *n*-ブチル-4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリネイト, 2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン, 2, 2, 4-トリメチルペンチル-パーオキシネオデカネート, α -クミル-パーオキシネオデカネート, *t*-ブチル-パーオキシネオヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート, *t*-ブチルパーオキシアセテート, *t*-ブチルパーオキシラウレート, *t*-ブチルパーオキシベンゾエート, *t*-ブチルパーオキシイソフタルレートなどが挙げられる。

本発明の樹脂組成物において、(c)成分の層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドの過半量が微細な繊維状をなして主として(a)成分と(b)成分とからなるマトリックス中に均一に分散している。具体的には熱可塑性ポリアミドの70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上が、微細な繊維状をなして分散している。ポリアミド繊維の平均繊維径は1 μ m以下であることが好ましく、その平均繊維長さは1,000 μ m以下であることが好ましい。平均繊維長さと平均繊維径の比で表されるアスペクト比は20以上であることが好ましく、20以上、1,000以下であることがより好ましい。そして、(a)成分、(b)成分及び(c)成分は、それぞれの界面において相互に結合しており、この結合は、成分(d)をなすシランカップリング剤により強化さ

れている。

(a) 成分, (b) 成分及び (c) 成分の割合は (a) 成分 100 重量部に対して (b) 成分が 100 ~ 400 重量部, (c) 成分が 100 ~ 400 重量部である。好ましくは (b) 成分が 200 ~ 250 重量部, (c) 成分が 200 ~ 300 重量部である。さらに好ましくは (b) 成分が 500 ~ 2000 重量部, (c) 成分が 500 ~ 3000 重量部である。(a) 成分 100 重量部に対して (b) 成分が 100 重量部未満では、得られる組成物の耐衝撃性が不十分になり、またそれが 400 重量部を超えると得られる組成物の耐クリープ性が不十分になる。また, (a) 成分 100 重量部に対して (c) 成分の配合量が 100 重量部未満では、得られる組成物の耐クリープ性が不十分になり、またそれが 400 重量部を超えると組成物中に微細な繊維として存在するポリアミド繊維の割合が多くなりすぎ、このため繊維の分散が不良となり、このような組成物を成形して得られる成形品の外観が不良になる。

本発明の樹脂組成物には、その物性を損なわない範囲内で、充填剤を加えてもよい。充填剤としては炭素繊維, ガラス繊維, 金属繊維, ガラスビーズ, タルク, カオリン, クレー, 雲母, モンモリロナイト, 塩基性炭酸マグネシウム, ワラスナイトなどを用いることができる。その他, 酸化防止剤, 紫外線吸収剤, 軟化剤, 難燃剤, 柔軟剤, 滑剤, タッキファイヤーなどを本発明の樹脂組成物中に適宜添加することができる。

次に本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法について説明する。先ず層状珪酸塩粒子が均一に分散した (c) 成分用熱可塑性ポリアミドの製法について説明する。この分散方法には、層状珪酸塩が均一に分散し得る限り特に制限はない。例えば層状珪酸塩の原料が多層状粘土鉱物である場合には層状珪酸塩を塩酸でイオン

化し、これに膨潤剤、例えば12-アミノドデカン酸と反応させて予め層間を拡げ、層間にモノマーを取り込み易くし、これに(c)成分用ポリアミドを形成するモノマーを混合し、このモノマーを重合する方法(特公平8-22946号公報)により、層状珪酸塩とポリアミドとを混合して、層状珪酸塩が均一に分散し含有されている熱可塑性ポリアミドを製造することができる。

膨潤剤としてはアミノ酸及びナイロン塩があり、その具体例としては、 ω -アミノウンデカン酸、 ω -アミノドデカン酸、及びジアミンとジカルボン酸の等モルからなる塩、例えばテトラメチレンジアムモニウムアジペイト、ヘキサメチレンジアムモニウムジアジヘイト、ヘキサメチレンジアムモニウムセバケイトからなるナイロン塩などがある。

ポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法は、下記の工程(1)～(4)を含むものである。

(1) (a)成分のポリオレフィン樹脂及び(b)成分のゴム状ポリマーを、(d)成分のシランカップリング剤とともに溶融混練して反応性マトリックスを調製する工程、

(2) 上記反応性溶融マトリックスと、(c)成分の層状珪酸塩と熱可塑性ポリアミドとの複合体とを、前記ポリアミドの融点以上の温度で溶融混練して化学変性した組成物を製造する工程、

(3) 上記溶融化学変性組成物を(c)成分のポリアミドの融点より高い温度(好ましくは10℃以上高い)でダイスから押出する工程、

(4) 上記押出物を(c)成分中の熱可塑性ポリアミドの融点より低く、しかも熱可塑性を発現する温度でドラフトをかけつつ延伸または圧延する工程。このときの延伸又は圧延温度は(a)及び(b)成分の融点以上であってもよい。

本発明の製造方法の各工程を更に具体的に説明する。

工程（１）；（ａ）成分のポリオレフィン及び（ｂ）成分のゴム状ポリマーを（ｄ）成分のシランカップリング剤と熔融混練して、（ａ）成分と（ｂ）成分と（ｄ）成分との反応性マトリックスを調製する工程。

この熔融は（ａ）成分のポリオレフィンの融点以上であり、好ましくはこの融点より１０℃以上高い温度で行われる。融点より１０℃以上高い温度で混練すると（ａ）成分と（ｄ）成分のシランカップリング剤が反応して反応性マトリックスが形成される。

熔融混練は、樹脂やゴムに対して通常に使用されている装置により行うことができる。このような装置としては、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルuder、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に熔融混練を実施し得るという点において二軸混練機を用いることが最も好ましい。

工程（２）；上記反応性マトリックスを、（ｃ）成分の層状珪酸塩と熱可塑性ポリアミドとの複合体を、前記熱可塑性ポリアミドの融点以上の温度で熔融混練して化学変性した組成物を製造する工程。

この熔融は（ｃ）成分のポリアミドの融点以上の温度で行われる。すなわち、ポリアミドの融点より高い温度において各成分を相互に化学変性する。熔融温度がポリアミドの融点より低いと混練ができないし、また分散させることもできない。従って、（ｃ）成分のポリアミドの融点以上の温度、特に好ましくは前記融点よりも１０℃以上高い温度で熔融混練して（ｃ）成分をマトリックス中に分散させ化学変性組成物を調製する。

工程（３）；上記熔融化学変性組成物を（ｃ）成分のポリアミド

の融点より高い温度（10℃以上高い）でダイスから押出する工程。

この押出工程では化学変性組成物を紡糸口金又はTダイから押出す。紡糸、押出のいずれも（c）成分のポリアミドの融点以上の温度、好ましくは前記融点より10℃以上高い温度で行うことが好ましい。この押出しをポリアミドの融点より低い温度で行うと、ポリアミドを上記マトリックス中においてさらに微粒子化することができない。このため、この組成物の延伸又は圧延により形成されるポリアミド繊維が粗大になることがある。

工程（4）；上記押出物を（c）成分中のポリアミドの融点より低く、しかし熱可塑性を発現する温度でドラフトをかけつつ延伸または圧延する工程。このときの延伸又は圧延温度は、（a）及び（b）成分の融点以下であってもよい。

工程（3）により得られた溶融押出しされた紐状、糸状、又はテープ状物を連続的に冷却し、延伸又は圧延処理する。延伸又は圧延処理は、ポリアミドの融点より低い温度で行われる。この温度は、成分（a）、（b）及び（d）の混合物及び成分（c）が熱可塑性を発現する温度で行われる。延伸又は圧延処理することにより、より強固なポリアミド繊維が形成されるので繊維強化組成物としての性能がより向上する。延伸又は圧延処理は、例えば混練組成物を紡糸口金から押し出して紐状又は糸状に紡糸し、これをドラフトをかけつつ延伸し巻き取るか、切断してペレットとして回収する方法で実施される。押出物を延伸する際のドラフト比は好ましくは1.5～100、更に好ましくは2～50、最も好ましくは3～30である。ドラフト比とは押出口金を通過する押出物の速度に対する巻取速度の比を意味する。このようにしてポリアミド繊維強化樹脂組成物が得られる。

上記のように工程を（１），（２），（２）及び（４）に分離して説明したが，（ａ）成分，（ｂ）成分，（ｃ）成分及び（ｄ）成分及び有機過酸化物などを供給できる供給口；第１供給口，第２供給口，第３供給口，第４供給口及び第５供給口などを有すると共に各供給口に応じた混練帯；第１混練帯，第２混練帯，第３混練帯，第４混練帯及び第５混練帯などを有する二軸押出機などを用いる連続プロセスにより実施することも可能である。そうすることにより経済的で安定した製造方法になる。

実施例

本発明を下記実施例及び比較例を示してさらに具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例及び比較例において、ポリアミド繊維強化樹脂組成物の物性を下記方法により測定した。

平均繊維径及び繊維の形状：供試ポリアミド繊維強化樹脂組成物を熱キシレンに溶解して繊維部分を分離捕集し、これを走査型電子顕微鏡で観察して、それが微細な繊維かどうか確認して分散性を評価した。分散性が良好な繊維については２００本の繊維の繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

表面外観：供試樹脂組成物から１８０℃でホットプレスを用いてシートを作製し、シート面の平滑性を目視で観察し、下記のように評価し表示した。

◎；全く平滑で優れている。

○；殆ど平滑で良い。

×；荒れ又は粘着性があり成形に不適である。

引張特性：ＡＳＴＭ Ｄ６３８に従って、温度２３℃、引張速度５０ｍｍ／分で引張強さ、引張破壊伸び及び引張弾性率を測定した

。動摩擦係数；J I S K 7 1 2 5に従って、厚さ0.2 mm×幅80 mm×長さ200 mmの試料と、相手材として透明ガラス板との間の重力摩擦係数を、荷重200 g，引張速度100 mm/分において測定した。重力摩擦係数は物品表面の滑りにくさを示す尺度であって、この値が大きい程滑りにくい。

参考例 1

大気圧下で、攪拌機及び温度調節器を装備した容量20リットルのハステロイ製反応器中に、層状珪酸塩として、一単位の幅が平均0.95 nm、長さが約100 nmのモンモリロナイト100 gと蒸留水10リットルとを入れ、モンモリロナイト粒子を水中に分散させた。この分散液を35℃に保持しながら、これに51.2 gの12-アミノドデカン酸と24ミリリットルの濃塩酸を加えて5分間攪拌した後、粒子を濾過捕集した。更にこの粒子を、濾液が中性になるまで水洗した後これを濾過捕集し、80℃において48時間真空乾燥した。この操作により12-アミノドデカン酸イオンとモンモリロナイトの複合体（以下、モンモリロナイトの複合体）を調製した。複合体中の層状珪酸塩含有量は約80%であった。次に10 kgのε-カプロラクタム，1 kgの蒸留水及び180 gの上記モンモリロナイト複合体を前記反応器中に入れ、窒素ガスを導入して空気を置換して、100℃で反応系が均一になるように攪拌した。更に温度を260℃に上げて15 kg/cm²の加圧（窒素加圧）下で1時間攪拌した。その後常圧にもどして260℃で3時間反応させて、反応容器の下部ノズルから反応混合物をストランド状に取出し、水冷し、カッティングして、ポリアミド（平均分子量15,000）とモンモリロナイトとからなるペレットを得た。このペレットを90℃の熱水中に浸漬して未反応のモノマー及びオリゴマー

を抽出・除去し、90℃において48時間真空乾燥した。得られた層状珪酸塩含有ポリアミド（モンモリロナイト複合ナイロン6）を650℃に強熱し、その灼熱残差重量から有機複合モンモリロナイト含有量を測定したところ、2.0%であった。この結果を表1に示す。

参考例 2～4

参考例 2～4 の各々において、参考例 1 と同様にして層状珪酸塩含有ポリアミドを調製した。但し、参考例 1 に使用したものと同一のモンモリロナイト複合体の使用量を、表 1 に示した通り、270 g, 360 g 又は 720 g とし、これを 10 kg の ϵ -カプロラクタム及び水 1 リットルを使用して参考例 1 と同様にしてモンモリロナイト複合ナイロン 6 を製造した。このモンモリロナイト複合ナイロン 6 中のモンモリロナイト含有量はそれぞれ 3.0%, 4.1% 及び 7.9% であった。この結果を表 1 に示す。

表 1

	参 考 例			
	1	2	3	4
有機複合モンモリ ロナイト含有量 (重量%)	2.0	3.0	4.1	7.9

実施例 1

(a) 成分として低密度ポリエチレン（宇部興産社製，商標：F522，融点 110℃，MFI = 5 g / 10 分）100 重量部，（b）成分として天然ゴム（SMR-L）100 重量部，及び（d）成分のシランカップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0 重量部を、パンバリー型ミキサーにより、（a）成分の融点以上の温度（150℃）において溶融混練し、シ

ラン変性されたマトリックスを調製し、これを170℃でダンプしてペレット化した。このマトリックスと、(c)成分として、50重量部の参考例1のモンモリロナイト複合ナイロン6とを、250℃に加熱した二軸押出機で混練し、二軸押出機の先端に取り付けたノズルを通してストランド状に押出し、大気中、室温において、ドラフト比20で延伸しつつペレット化した。このペレットを180℃でプレスしてシート状に成形した。このシートからダンベル状の試験片を打ち出して目的の物性を測定した。その結果を表2に示す。また、得られたシートから(a)成分の低密度ポリエチレン及び(b)成分の天然ゴムを熱キシレンで抽出・除去して、(c)成分のモンモリロナイト複合ナイロン6からなる微細な繊維を捕集し、これを走査型電子顕微鏡で観察したところ、その平均繊維径は0.2 μm であった。

実施例 2 ～ 6

実施例2～6の各々において、実施例1と同様にしてポリアミド繊維強化樹脂組成物シートを作製した。但し、(c)成分のモンモリロナイト複合ナイロン6の種類、及びドラフト比を表2に記載の通りにした。得られたシートの物性測定結果を表2に示す。

表 2

成 分 (重量部)	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
(a) L D P E	100	100	100	100	100	100
(b) N R	100	100	100	100	100	100
(c) 参考例 1	50	—	—	—	100	200
参考例 2	—	50	—	—	—	—
参考例 3	—	—	50	—	—	—
参考例 4	—	—	—	50	—	—
(d)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ドラフト比	20	20	20	20	15	15
糸切れ状態	なし	なし	なし	なし	なし	なし
平均繊維径 (μm)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4
表面外観	◎	◎	◎	○	◎	○
引張強さ (M P a)	12	13	14	16	14	13
破壊伸び (%)	220	205	200	180	110	90
引張弾性率 (M P a)	320	340	405	450	710	850
動摩擦係数	0.31	0.33	0.33	0.35	0.32	0.39

〔註〕 (a) : ポリオレフィン樹脂 (b) : ゴム状ポリマー

(c) : モンモリロナイト複合 P A 6

(d) : シランカップリング剤

実施例 7 ～ 1 2

実施例 7 ～ 1 2 の各々において、実施例 1 と同様にしてポリアミド繊維強化組成物シートを作製した。但し、表 3 に記載のように (a) 成分として、P P [グラントポリマー社製、商標 : J 1 0 5 W, 融点 1 6 5 ～ 1 7 0 °C, M F I = 9 g / 1 0 分], H D P E (丸善ポリマー社製、商標 : ケミレッツ, 融点 1 2 5 ～ 1 3 5 °C, M F

I = 5 g / 10 分), 及び/又は EVA (宇部興産社製, 商標: V 220, 融点 107 °C, MFI = 5 g / 10 分) を用い, (b) 成分のゴム状ポリマーとして、前記天然ゴム (NR), EPDM (日本合成ゴム社製, 商標: EP-22, ムーニー粘度 = 42) 又は NBR (日本合成ゴム社製, 商標: N230SL, ムーニー粘度 = 42, アクリロニトリル含有量 35 %) を用い、過酸化物として 4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシブチルバリレート, モンモリロナイ ト複合ナイロン 6 として参考例 1 に記載のものを 用い、ドラフト比を表 3 に記載のように設定した。得られたシートの物性を測定し、その結果を表 3 に示す。

表 3

成 分 (重量部)	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
(a) : L D P E	100	100	100	—	—	—
P P	—	—	—	100	—	—
H D P E	—	—	—	—	100	—
E V A	—	—	—	—	—	100
(b) : N R	—	—	—	100	100	100
E P D M	100	100	—	—	—	—
N B R	—	—	100	—	—	—
(c) 参考例 1	50	100	50	50	50	50
(d)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
有機過酸化物	0.1	0.1	0.1	—	—	—
ドラフト比	20	15	20	20	20	20
糸切れ状態	なし	なし	なし	なし	なし	なし
平均繊維径 (μm)	0.3	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3
表面外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎
引張強さ (M P a)	11	13	10	13	12	9
破壊伸び (%)	195	90	180	230	190	280
引張弾性率 (M P a)	290	440	250	360	340	250
動摩擦係数	0.29	0.31	0.33	0.28	0.30	0.31

〔註〕 (a) : ポリオレフィン樹脂, (b) : ゴム状ポリマー

(c) : モンモリロナイト複合 P A 6 ,

(d) : シランカップリング剤

比較例 1

(d) 成分としてシランカップリング剤を使用しない以外は実施例 1 と同様にして低密度ポリエチレンと天然ゴムとでマトリックス

を製造し、これを参考例 1 に記載のモンモリロナイト複合ナイロン 6 と混練して押し出した。ストランドは吐出変動を起こし、ドラフトを調整することにより、かろうじて巻き取りペレット化することができた。ペレットから、実施例 1 と同様にして得られたシート中の熱キシレン不溶分はフィルム状（厚さ 10 ～ 30 μm ）または球状であった。このペレットから実施例 1 と同様にしてシートを作製しその物性を測定した。その結果を表 4 に示す。

比較例 2 ～ 4

比較例 2 ～ 4 の各々において、表 4 に示されているように、（a）成分の LDPE、（b）成分の NR、及び（c）成分のモンモリロナイト複合ナイロン 6 のいずれか一成分を加えなかったことを除き、他は実施例 1 と同様にしてシートを作製した。物性測定の結果を表 4 に示す。

比較例 5 ～ 6

比較例 5 ～ 6 の各々において、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を調製した。但し、（c）成分のモンモリロナイト複合ナイロン 6 の代りにナイロン 6（宇部興産社製，商標：1022B，融点 215 ～ 220 °C）を表 4 に記載の量で用いた。物性測定の結果を表 4 に示す。

表 4

成 分 (重量部)	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
(a)LDPE	100	0	100	100	100	100
(b)N R	100	100	—	100	100	100
(c) 参考例 1	50	50	50	—	—	—
PA6	—	—	—	—	50	100
d) 結合剤	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ドラフト比	10~40	10	10	—	20	20
糸切れ状態	頻繁	少し	少し	紡糸不能	なし	なし
平均繊維径 (μm)	0.3 ~ 10	0.3	0.5	—	0.2	0.3
表面外観	×	×	○	◎	◎	◎
引張強さ (MPa)	5	10	13	0.02	12	13
破壊伸び (%)	10	430	230	330	230	120
引張弾性率 (MPa)	120	180	400	1	310	690
動摩擦係数	0.14	0.40	0.21	0.32	0.29	0.23

〔註〕 (a) : ポリオレフィン樹脂 (b) : ゴム状ポリマー

(c) : モンモリロナイト複合PA6

(d) : シランカップリング剤

産業上の利用可能性

本発明で得られるポリアミド繊維強化樹脂組成物は、ポリオレフィンとゴム状ポリマーからなるマトリックス中に好ましくは平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細なポリアミド繊維が分散し、しかもこのポリアミド繊維中に層状珪酸塩粒子が均一に分散しており、さらに

ポリオレフィン、ゴム状ポリマー及びポリアミド繊維がそれぞれの界面で互に結合した構造である。このため、本発明のポリアミド繊維強化樹脂組成物は、各種樹脂及びゴム中に分散が容易であり、強度、弾性率、及び摩擦性能に優れているので自動車タイヤ、ロール、床材料、履物などの好適な補強材料として有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. 互いに混合された下記成分：

(a) ポリオレフィン樹脂 100重量部、

(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー10～400重量部、

(c) 層状珪酸塩を含有する繊維状熱可塑性ポリアミド10～400重量部、および

(d) シランカップリング剤

を含有するポリアミド繊維強化樹脂組成物。

2. 前記(a)，(b)及び(c)成分の合計100重量部に対して、前記(d)成分が、0.1～5.5重量部の割合で配合されている、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

3. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド繊維が1μm以下の平均繊維径を有する、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

4. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド繊維において、前記熱可塑性ポリアミド100重量部に対して前記層状珪酸塩が0.05～30重量部の割合で配合されている、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

5. (a) ポリオレフィン樹脂100重量部、(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー100～400重量部、及び(d) シランカップリング剤を熔融混練して熔融マトリックスを形成し、この熔融マトリックスと、(c) 層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド10～400重量部とを、前記熱可塑性ポリアミドの熔融温度以上の温度において混合し、この熔融混合物を押し出して、前記熱可塑性ポリアミド(c)の融点より低い温度において延伸又は圧延し、

それによって、前記（a）及び（b）成分からなるマトリックス中に、前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドを繊維状に分散させることを含むポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

6. 前記成分（a）、（b）及び（c）の合計 100重量部に対して、前記シランカップリング剤（d）が、0.1～5.5 重量部の割合で配合される、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

7. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドが、前記延伸又は圧延工程において、平均繊維径が 1 μ m 以下の繊維状に分散される、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

8. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドにおいて、前記熱可塑性ポリアミド 100重量部に対し、前記層状珪酸塩が、0.05～30重量部の割合で配合されている、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

請 求 の 範 囲

1. 互いに混合された下記成分：

(a) ポリオレフィン樹脂 100重量部、

(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー10～40
0重量部、

(c) 層状珪酸塩を含有する繊維状熱可塑性ポリアミド10～400
重量部、および

(d) シランカップリング剤

を含有するポリアミド繊維強化樹脂組成物。

2. 前記(a)，(b)及び(c)成分の合計 100重量部に対し
て、前記(d)成分が、0.1～5.5重量部の割合で配合されている
、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

3. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド繊維が1μm以下の
平均繊維径を有する、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強
化樹脂組成物。

4. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド繊維において、前記
熱可塑性ポリアミド 100重量部に対して前記層状珪酸塩が0.05～30
重量部の割合で配合されている、請求の範囲第1項に記載のポリア
ミド繊維強化樹脂組成物。

5. (a) ポリオレフィン樹脂 100重量部、(b) 0℃以下のガ
ラス転移温度を有するゴム状ポリマー 100～400重量部、及び(d)
) シランカップリング剤を溶融混練して溶融マトリックスを形成し
、この溶融マトリックスと、(c) 層状珪酸塩含有熱可塑性ポリア
ミド10～400重量部とを、前記熱可塑性ポリアミドの溶融温度以上
の温度において混合し、この溶融混合物を押し出して、前記熱可塑
性ポリアミド(c)の融点より低い温度において延伸又は圧延し、

それによって、前記（a）及び（b）成分からなるマトリックス中に、前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドを繊維状に分散させることを含むポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

6. 前記成分（a）、（b）及び（c）の合計 100重量部に対して、前記シランカップリング剤（d）が、0.1～5.5 重量部の割合で配合される、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

7. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドが、前記延伸又は圧延工程において、平均繊維径が 1 μ m 以下の繊維状に分散される、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

8. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドにおいて、前記熱可塑性ポリアミド 100重量部に対し、前記層状珪酸塩が、0.05～30重量部の割合で配合されている、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K5/54, C08K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K5/54, C08K7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-278360, A (Ube Industries, Ltd.), October 24, 1995 (24. 10. 95), Claims 1 to 6 ; page 3, right column, line 28 to page 4, right column, line 39 ; page 5, left column, line 31 to right column, line 27 ; page 6, right column, line 40 to page 7, right column, line 24 (Family: none)	1-8
Y	JP, 8-12881, A (Mitsubishi Chemical Corp.), January 16, 1996 (16. 01. 96), Claims ; page 2, right column, lines 43 to 50 ; page 4, left column, line 22 to right column, line 2 (Family: none)	1-8
Y	JP, 62-74957, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), April 6, 1987 (06. 04. 87), Claims ; page 4, upper left column, line 8 to upper right column, line 8 & US, 4739007, A & DE, 3632865, A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search June 1, 1998 (01. 06. 98)	Date of mailing of the international search report June 9, 1998 (09. 06. 98)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01216

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K 5/54, C08K7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K 5/54, C08K7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-278360, A (宇部興産株式会社)、 24. 10月. 1995 (24. 10. 95)、特許請求の範囲請 求項1~請求項6、第3頁右欄28行~第4頁右欄39行、第5 頁左欄31行~同頁右欄27行、第6頁右欄40行~第7頁右欄 24行 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 8-12881, A (三菱化学株式会社)、 16. 1月. 1996 (16. 01. 96)、特許請求の範囲、 第2頁右欄43行~50行、第4頁左欄22行~同頁右欄2行 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 06. 98

国際調査報告の発送日

09.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

印

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

請 求 の 範 囲

1. 互いに混合された下記成分：

(a) ポリオレフィン樹脂 100重量部、

(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー10～400重量部、

(c) 層状珪酸塩を含有する繊維状熱可塑性ポリアミド10～400重量部、および

(d) シランカップリング剤

を含有するポリアミド繊維強化樹脂組成物。

2. 前記(a)，(b)及び(c)成分の合計100重量部に対して、前記(d)成分が、0.1～5.5重量部の割合で配合されている、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

3. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド繊維が1μm以下の平均繊維径を有する、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

4. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド繊維において、前記熱可塑性ポリアミド100重量部に対して前記層状珪酸塩が0.05～30重量部の割合で配合されている、請求の範囲第1項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物。

5. (a) ポリオレフィン樹脂100重量部、(b) 0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー100～400重量部、及び(d) シランカップリング剤を熔融混練して熔融マトリックスを形成し、この熔融マトリックスと、(c) 層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミド10～400重量部とを、前記熱可塑性ポリアミドの熔融温度以上の温度において混合し、この熔融混合物を押し出して、前記熱可塑性ポリアミド(c)の融点より低い温度において延伸又は圧延し、

それによって、前記（a）及び（b）成分からなるマトリックス中に、前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドを繊維状に分散させることを含むポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

6. 前記成分（a）、（b）及び（c）の合計 100重量部に対して、前記シランカップリング剤（d）が、0.1～5.5 重量部の割合で配合される、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

7. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドが、前記延伸又は圧延工程において、平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の繊維状に分散される、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

8. 前記層状珪酸塩含有熱可塑性ポリアミドにおいて、前記熱可塑性ポリアミド 100重量部に対し、前記層状珪酸塩が、0.05～30重量部の割合で配合されている、請求の範囲第 5 項に記載のポリアミド繊維強化樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K5/54, C08K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K5/54, C08K7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-278360, A (Ube Industries, Ltd.), October 24, 1995 (24. 10. 95), Claims 1 to 6 ; page 3, right column, line 28 to page 4, right column, line 39 ; page 5, left column, line 31 to right column, line 27 ; page 6, right column, line 40 to page 7, right column, line 24 (Family: none)	1-8
Y	JP, 8-12881, A (Mitsubishi Chemical Corp.), January 16, 1996 (16. 01. 96), Claims ; page 2, right column, lines 43 to 50 ; page 4, left column, line 22 to right column, line 2 (Family: none)	1-8
Y	JP, 62-74957, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), April 6, 1987 (06. 04. 87), Claims ; page 4, upper left column, line 8 to upper right column, line 8 & US, 4739007, A & DE, 3632865, A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search June 1, 1998 (01. 06. 98)	Date of mailing of the international search report June 9, 1998 (09. 06. 98)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01216

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K 5/54, C08K7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08L23/02, C08L77/00, C08K 5/54, C08K7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-278360, A (宇部興産株式会社)、 24. 10月. 1995 (24. 10. 95)、特許請求の範囲請 求項1~請求項6、第3頁右欄28行~第4頁右欄39行、第5 頁左欄31行~同頁右欄27行、第6頁右欄40行~第7頁右欄 24行(ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 8-12881, A (三菱化学株式会社)、 16. 1月. 1996 (16. 01. 96)、特許請求の範囲、 第2頁右欄43行~50行、第4頁左欄22行~同頁右欄2行 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 06. 98

国際調査報告の発送日

09.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

印

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 62-749,57, A (株式会社豊田中央研究所)、 6. 4月. 1987(06. 04. 87)、特許請求の範囲、第4 頁左上欄8行~同頁右上欄8行 & US, 4739007, A & DE, 3632865, A	1-8